

I

FLAME-RETARDED THERMOSETTING MATERIAL

Patent number: JP2000219775
Publication date: 2000-08-08
Inventor: HOEROLD SEBASTIAN DR
Applicant: CLARIANT GMBH
Classification:
- international: C08K5/5313; C08K3/22; C08K3/32; C08K5/31;
 C08K5/3477; C08L63/00; C08L67/06; C08L101/00
- european:
Application number: JP20000020188 20000128
Priority number(s):

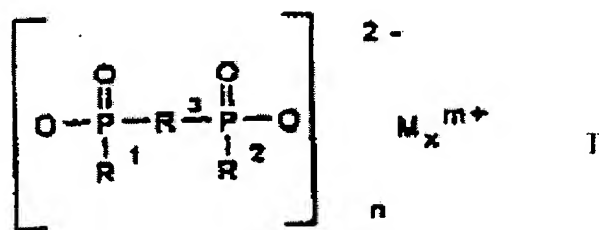
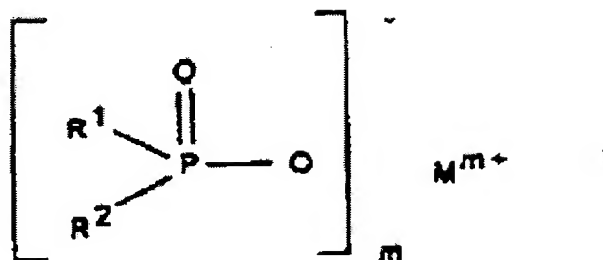
Also published as:

EP1024168 (A1)
 US6420459 (B1)
 JP2000219775 (A)
 DE19903707 (A1)
 EP1024168 (B1)

Abstract of JP2000219775

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting material which does not melt or drip during burning and has improved flame retardancy by compounding a thermosetting material with a (di)phosphonate and a specified synergistic component.

SOLUTION: A thermosetting material (100 pts.wt.) is compounded with 5-30 pts.wt. at least one flame retardant selected from among a phosphonate of formula I, a diphosphonate of formula II, and polymers thereof and 10-100 pts.wt. synergistic component selected from among a metal hydroxide, a nitrogen compound, and a phosphorus-nitrogen compound. In the formulae, R1s and R2s are linear or branched 1-6C alkyls and/or aryls; R3 is a linear or branched 1-10C alkylene, a 6-10C arylene, an alkylarylene or an arylalkylene; M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, and/or K; and m, n, and x are each 1-4.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219775

(P2000-219775A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト^{*}(参考)

C 0 8 K 5/5313

C 0 8 K 5/5313

3/22

3/22

3/32

3/32

5/31

5/31

5/3477

5/3477

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-20188(P2000-20188)

(22) 出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 0 3 7 0 7 : 8

(32) 優先日 平成11年1月30日(1999.1.30)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ

シユレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、65929フランクフル

ト・アム・マイン、ブリューニングストラ
ーセ、50

(72) 発明者 セバステイアン・ヘロルド

ドイツ連邦共和国、50374エルフトシュタ
ット、エルスターヴェーク、7

(74) 代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外3名)

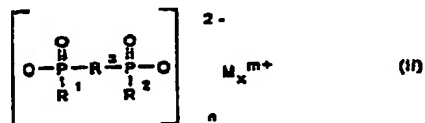
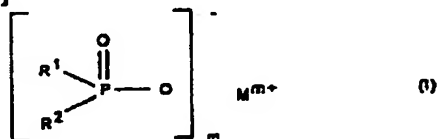
(54) 【発明の名称】 難燃性熱硬化性材料

(57) 【要約】

【課題】 新規の難燃性熱硬化性材料の提供。

【解決手段】 この課題は、熱硬化性材料が難燃剤として下記式 (I) で表されるホスフィン酸塩および/または下記式 (II) のジホスフィン酸塩および/またはこれらのポリマーの少なくとも1種類

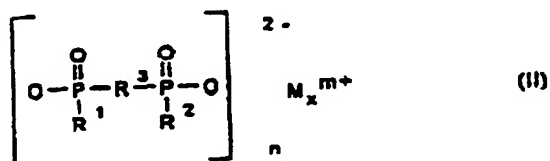
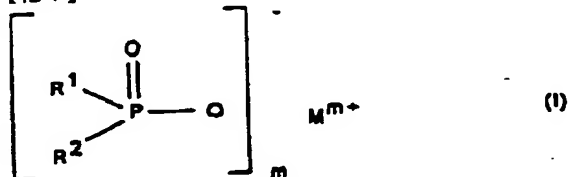
【化1】

[式中、R¹、R² は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれたC₁ ~ C₆ -アルキル基および/またはアリール基であり；R³ は直鎖状のまたは枝分かれたC₁ ~ C₁₀-アルキレン基、C₆ ~ C₁₀-アリーレン基、-アルキルアリーレン基または-アリールアルキレン基であり；MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび/またはKであり；mは1~4であり；nは1~4であり；およびxは1~4である]を含有し並びに金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分も含有することによって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 難燃剤として下記式(Ⅰ)で表されるホスフィン酸塩および／または下記式(Ⅱ)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーの少なくとも1種類

【化1】



〔式中、R¹、R²は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₆-アルキル基および／またはアリール基であり；R³は直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₁₀-アルキレン基、C₆～C₁₀-アリーレン基、-アルキルアリーレン基または-アリーールアルキレン基であり；MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび／またはKであり；mは1～4であり；nは1～4であり；そしてxは1～4である〕を含有し並びに金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分も含有する難燃性熱硬化性材料。

【請求項2】 R¹およびR²が互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₆-アルキル基および／またはフェニル基である請求項1に記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項3】 R¹およびR²が互いに同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第三-ブチル基、n-ペンチル基および／またはフェニル基である請求項1または2に記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項4】 R³がメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、第三-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-オクチレン基またはn-ドデシレン基である請求項1～3のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項5】 R³がフェニレン基またはナフチレン基である請求項1～3のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項6】 R³がメチルフェニレン基、エチルフェ

ニレン基、第三-ブチルフェニレン基、メチルナフチレン基、エチルナフチレン基または第三-ブチルナフチレン基である請求項1～3のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項7】 R³がフェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基またはフェニルブチレン基である請求項1～3のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項8】 熱硬化性材料100重量部当り5～30重量部の式(Ⅰ)で表されるホスフィン酸塩および／または式(Ⅱ)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび10～100重量部の金属水酸化物を含有する請求項1～7のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項9】 金属水酸化物が水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムである請求項1～8のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項10】 熱硬化性材料100重量部当り5～30重量部の式(Ⅰ)で表されるホスフィン酸塩および／または式(Ⅱ)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび10～100重量部の窒素化合物を含有する請求項1～7のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項11】 窒素化合物がメラミン、シアヌル酸のメラミン誘導体、イソシアヌル酸のメラミン誘導体、メラミン塩、例えばメラミンホスファートまたはメラミンジホスファート、ジシアンジアミドまたはグアニジン化合物、例えばグアニジンカルボナート、グアニジンホスファートまたはグアニジンスルファート、および／またはエチレン尿素とホルムアルデヒドとの縮合生成物である請求項1～10のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項12】 熱硬化性材料100重量部当り5～30重量部の式(Ⅰ)で表されるホスフィン酸塩および／または式(Ⅱ)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび5～30重量部の燐-窒素化合物を含有する請求項1～7のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項13】 燐-窒素化合物がポリ燐酸アンモニウムである請求項1～12のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項14】 ポリ燐酸アンモニウムが、個々のポリ燐酸アンモニウム粒子を包み封入し、かつ硬化されていてもよい水不溶性合成樹脂0.5～20重量%を含有する請求項1～13のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項15】 熱硬化性樹脂より成る成形材料、被覆剤または積層体である、請求項1～14のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項16】 熱硬化性樹脂が不飽和ポリエステル樹

脂またはエポキシ樹脂である請求項15に記載の難燃性熱硬化性材料。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料を製造する方法において、式(1)で表されるホスフィン酸塩および／または式(11)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーからの難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を3～10barの圧力および20～60℃の温度で湿式プレス成形（冷間プレス成形）することを特徴とする、上記方法。

【請求項18】 請求項1～16のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料を製造する方法において、式(1)で表されるホスフィン酸塩および／または式(11)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーからの難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を3～10barの圧力および80～150℃の温度で湿式プレス成形（温間または熱間プレス成形）することを特徴とする、上記方法。

【請求項19】 請求項1～16のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料を製造する方法において、式(1)で表されるホスフィン酸塩および／または式(11)のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーからの難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を50～150barの圧力および140～160℃の温度でプレス成形してプレプレグスを得ることを特徴とする、上記方法。

【請求項20】 請求項1～15のいずれか一つに記載の難燃性熱硬化性材料を熱硬化性材料を難燃化するために用いる方法。

【請求項21】 熱硬化性材料が不飽和ポリエステル樹脂であるかまたはエポキシ樹脂である請求項20に記載の方法。

【請求項22】 熱硬化性材料が成形材料、被覆剤または積層体である請求項20または21に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性熱硬化性材料、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱硬化性樹脂よりなる製品、特にガラス繊維で補強されているものは、その良好な機械的性質、低い密度、十分な耐薬品性および優れた表面品質に特徴がある。これらのことおよびその低い価格から、このものは軌道車両、建材および航空機の用途分野で金属材料

の代替品としてますます使用されて来ている。

【0003】 不飽和ポリエステル樹脂（UP樹脂）、エポキシ樹脂（EP樹脂）およびポリウレタン（PU樹脂）は可燃性であり、それ故に幾つかの用途では難燃性である必要がある。製品が防火性および非環境汚染性であることが市場においてますます求められており、ハロゲン不含難燃剤、例えば燐化合物または金属水酸化物にますます関心が深まっている。

【0004】 用途分野次第で機械的性質、電気的性質および難燃性に関する色々な要求がある。特に軌道車両の分野では最近では防火要求が激化している。

【0005】 臭素含有—または塩素含有酸および／またはアルコール成分が難燃性不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用されることは公知である。これらの成分の例にはヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸（HET酸）、四臭化フタル酸および二臭化ネオペンチルグリコールがある。二酸化アンチモンも相乗剤としてよく使用される。

【0006】 特開平5-245838号公報（CA1993:672700）では、水酸化アルミニウム、赤燐および二酸化アンチモンを臭素化樹脂と併用して難燃性を改善している。臭素含有—および塩素含有樹脂の欠点は腐蝕性ガスを炎の中で発生しそしてこれが電子部品、例えば軌道車両のリレーに重大な損傷を与え得ることである。不利な条件ではポリ塩素化—または臭素化ジベンゾダイオキシン類およびフラン類も生成し得る。それ故に難燃性でそしてハロゲン不含の不飽和ポリエステル樹脂および不飽和ポリエステル成形材料が求められている。

【0007】 不飽和ポリエステル樹脂および不飽和ポリエステル成形材料にフィラー、例えば水酸化アルミニウムを添加することは公知である。高温での水酸化アルミニウムからの水分の除去はある程度の難燃性を与える。100部のUP樹脂当り150～200部の水酸化アルミニウムというフィラーの充填度では、自消性および低い煤煙濃度を達成することができる。この種の系の1つの欠点はその高い比重であり、例えば中空ガラスビーズの添加によってこれを低減する試みがなされている[Stauffer, G., Sperl, M., Begemann, M., Buhl, D., Duell-Muehlbach, I., Kunststoffe 85(1995), 4]。

【0008】 ポーランド特許（PL）第159350号明細書（CA1995, 240054）には180部までの水酸化マグネシウムを含有する不飽和ポリエステル樹脂から製造された積層体が開示されている。しかしながら水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを含有する未硬化の不飽和ポリウレタン樹脂が高い粘度であるために、工業的に極めて重要である射出成形にこの種の調製物を使用することができない。

【0009】 不飽和ポリエステル樹脂を難燃性に調製する後記の方法も同様に多くの欠点、特に非常に多いフィ

ラー含有量が要求されるという欠点を有している。

【0010】総フィラー含有量を減らすために、ドイツ特許出願公開(A)第3728629号明細書に記載されている様に水酸化アルミニウムをポリリン酸アンモニウムと併用することもできる。特開昭57-016017号公報[CA96(22):182248]には不飽和ポリエステル樹脂の難燃剤として赤燐を使用することが開示されておりそして特開昭55-94918号公報

[CA93(24):22152t]には水酸化アルミニウム、赤燐および三酸化アンチモンの組合せが開示されている。

【0011】ポーランド特許(PL)第161333号明細書(CA1994:632278)では水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたは塩基性の炭酸マグネシウム、赤燐および場合によっては微細分散シリカを使用することによって低い煤煙密度および分解生成物の低い毒性化が達成される。更にドイツ特許出願公開

(A)第2159757号明細書にはメラミンおよび水酸化アルミニウムを用いることが請求されている。

【0012】水酸化アルミニウムだけでは不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂に対し十分な難燃効果を示さないで、フィラー含有量を減らすために赤燐との併用も提案されている。しかしながらこの場合、生成物の赤い固有の色が暗い着色の製品に使用することのみに制限されるという欠点がある。

【0013】不飽和ポリエステル樹脂は飽和および不飽和ジカルボン酸からまたはその酸無水物からジオールとの重縮合で得られる生成物を共重合性モノマー、特にスチレンまたはメチルメタクリレートに溶解した溶液である。UP樹脂は開始剤(例えば過酸化化物)および促進剤を使用して遊離基重合することによって硬化される。ポリエステル鎖中の二重結合は共重合性溶剤モノマー中の二重結合と反応する。ポリエステルを製造するための最も重要なジカルボン酸は無水マレイン酸、フマル酸およびテレフタル酸である。最もよく使用されるジオールは1,2-プロパンジオールである。エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびネオペンチルグリコール等も使用される。最も適する架橋性モノマーはスチレンである。スチレンは樹脂と十分に混合できそして容易に共重合できる。不飽和ポリエステル樹脂中のスチレン含有量は一般に25~40%である。スチレンの代わりに使用できるモノマーはメチルメタクリレートである。

【0014】他の熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は今日では高水準の熱的性質、機械的性質および電気的性質を有する成形材料および被覆剤の製造に使用されている。

【0015】エポキシ樹脂はエポキシ樹脂成分と架橋成分(硬化剤)との重付加反応によって製造される化合物である。使用されるエポキシ樹脂成分は芳香族ポリグリシジルエステル、例えばビスフェノールAジグリシジル

エステル、ビスフェノールFジグリシジルエステル、またはフェノールホルムアルデヒド樹脂またはクレゾールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエステル、またはフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸またはトリメリット酸のポリグリシジルエステル、芳香族アミンまたはヘテロ環式窒素塩基のN-グリシジル化合物または多価脂肪族アルコールのジ-またはポリグリシジル化合物である。使用される硬化剤はポリアミン類、例えばトリエチレンテトラミン、アミノエチルピペラジンまたはイソホロンジアミン、ポリアミドアミン、多塩基酸またはそれらの酸無水物、例えば無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸または無水メチルテトラヒドロフタル酸またはフェノール類である。架橋は適当な触媒を使用する重合反応によって行なうことができる。

【0016】エポキシ樹脂は電気または電子部品の注封におよび浸漬-および含浸法に適している。電気工学で使用されるエポキシ樹脂は主として難燃性であり、プリント回路板または絶縁体に使用される。

【0017】従来にはプリント回路板用のエポキシ樹脂は臭素含有芳香族化合物、特に四フッ化ビスフェノールAを反応で組み入れることによって難燃性になっている。臭化水素(危険物質)を火事の際に放出し、これが腐蝕による損傷をもたらすという欠点がある。不利な条件のもとではポリ臭化ジベンゾダイオキシン類およびフラン類も発生し得る。水酸化アルミニウムは加工の際に水を放出するので、これは全く使用されていない。

【0018】電気-および電子製品に対する防災要求は製品の安全性についての仕様および基準において確立されている。米国では防災試験および認可された防災方法が保険業者研究所(Underwriters Laboratories(UL))によって実施され、そしてUL-仕様が今日では広く受け入れられている。合成樹脂の燃焼試験は、発火および延焼に対する材料の耐性を測定するために開発された。

【0019】これらの材料は、防災要求に応じて水平燃焼試験(UL94HB)または更に厳しい垂直試験(UL94V-2、V-1またはV-0)に合格するべきである。これらの試験は電氣的装置で発生しそして電気構造部材中の合成樹脂部材が曝され得る低エネルギーの発火源をシミュレーションしている。

【0020】

【発明の構成】驚くべきことに、本発明者はホスフィン酸の塩を多くの相乗性化合物と併用すると熱硬化性樹脂、例えば不飽和ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂の有効な防災剤となることを見出した。

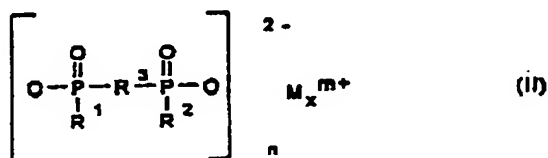
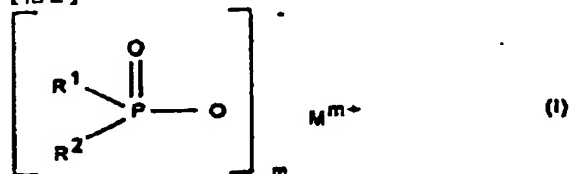
【0021】ホスフィン酸のアルカリ金属塩は熱可塑性ポリエステルの難燃性添加物として既に提案されている(ドイツ特許出願公開(A)第4430932号明細書)。これらは30重量%までの量で添加しなければならない。ホスフィン酸とアルカリ金属または周期律表の

第2または第3主族の金属との塩、特に亜鉛塩（ドイツ特許出願公開（A）第2447727号明細書）は、難燃性ポリアミド成形材料を製造するのに使用されてきた。熱可塑性ポリエステル、例えばPETおよびPBT、と熱硬化性ポリエステル、例えば不飽和ポリエステル樹脂とは燃焼挙動が著しく相違している。即ち、熱可塑性物質は燃焼の際に熔融滴を落下させるが、熱硬化性物質は熔融もしないまたは熔融滴を落下させることもない。

【0022】詳細には本発明は、難燃剤として下記式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または下記式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそれらのポリマーの少なくとも1種類

【0023】

【化2】



【式中、R¹、R²は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₆ーアルキル基および／またはアリール基であり；R³は直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₁₀ーアルキレン基、C₆～C₁₀ーアリーレン基、ーアルキルアリーレン基またはーアリーレンアルキレン基であり；MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび／またはKであり；mは1～4であり；nは1～4であり；そしてxは1～4である】を含有し並びに金属水酸化物、窒素化合物および燐ー窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分も含有する難燃性熱硬化性材料に関する。

【0024】R¹およびR²は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれたC₁～C₆ーアルキル基および／またはフェニル基であるのが好ましい。

【0025】R¹およびR²は互いに同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第三ブチル基、n-ペンチル基および／またはフェニル基であるのが好ましい。

【0026】R³はメチレン、エチレン、n-プロピレ

ン、イソプロピレン、n-ブチレン、第三ブチレン、n-ペンチレン、n-オクチレンまたはn-ドデシレンであるのが好ましい。

【0027】R³についての他の有利な基にはフェニレンおよびナフチレンがある。

【0028】R³の別の有利な基にはメチルフェニレン、エチルフェニレン、第三ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンおよび第三ブチルナフチレンがある。

【0029】R³の別の特に有利な基はフェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレンおよびフェニルブチレンがある。

【0030】新規の難燃性熱硬化性材料は、熱硬化性材料100重量部当たり5～30重量部の式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび10～100重量部の金属水酸化物を含有するのが好ましい。

【0031】金属水酸化物は水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムである。

【0032】新規の難燃性熱硬化性材料は、熱硬化性材料100重量部当たり5～30重量部の式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび10～100重量部の窒素化合物を含有する。

【0033】窒素化合物は好ましくはメラミン、シアヌル酸のメラミン誘導体、イソシアヌル酸のメラミン誘導体、メラミン塩、例えばメラミンホスファートまたはメラミンジホスファート、ジシアンジアミドまたはグアニジン化合物、例えばグアニジンカルボナート、グアニジンホスファートまたはグアニジンスルファート、および／またはエチレン尿素とホルムアルデヒドとの縮合生成物である。

【0034】新規の難燃性熱硬化性材料は、熱硬化性材料100重量部当たり5～30重量部の式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーおよび5～30重量部の燐ー窒素化合物を含有するのが好ましい。

【0035】燐ー窒素化合物は好ましくはポリ燐酸アンモニウムである。

【0036】ポリ燐酸アンモニウムは、硬化されていてよくそして個々のポリ燐酸アンモニウム粒子を封入するような水不溶性合成樹脂0.5～20重量%を含有するのが好ましい。

【0037】発明は更に成形材料である熱硬化性樹脂、熱硬化性樹脂から製造された被覆剤または積層体である。

【0038】熱硬化性樹脂は好ましくは不飽和ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂である。

【0039】加えて本発明は、式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩

および／またはそのポリマーからの少なくとも1種類の難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を3～10 barの圧力および20～80℃の温度で湿式プレス成形（冷間プレス成形）することとを特徴とする、難燃性熱硬化性材料を製造する方法にも関する。

【0040】また、本発明は、式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーからの難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を3～10 barの圧力および80～150℃の温度で湿式プレス成形（加温または加圧プレス成形）することとを特徴とする、難燃性熱硬化性材料を製造する方法にも関する。

【0041】本発明の難燃性熱硬化性材料の別の製造方法は、式（I）で表されるホスフィン酸塩および／または式（II）のジホスフィン酸塩および／またはそのポリマーからの難燃剤を含有する熱硬化性樹脂を金属水酸化物、窒素化合物および燐-窒素化合物よりなる物質群から選択される少なくとも1種類の相乗作用成分と混合しそして得られる混合物を50～150 barの圧力および140～160℃の温度でプレス成形してプレプレグを得ることを特徴としている。

【0042】最後に本発明は熱硬化性材料を難燃化するために新規の難燃剤組合物を使用することに関する。熱硬化性材料は好ましくは不飽和ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂でありそして好ましくは成形材料、被覆剤または積層体である。

【0043】本発明に従って使用される様なホスフィン酸の塩は例えばヨーロッパ特許出願公開（A）第699,708号明細書に詳細に記載されている様な公知の方法で製造できる。

【0044】以下の実施例で説明する通り、水酸化アルミニウム、窒素系難燃剤、燐-窒素化合物、例えばポリリン酸アンモニウムおよび一般式（I）または（II）のホスフィン酸の塩を単独で熱硬化性樹脂中で比較的高濃度で試験してもあまり効果がないことが判っている。

【0045】驚くべきことに、ホスフィン酸塩と水酸化アルミニウムとの併用またはホスフィン酸塩とポリリン酸アンモニウムまたは窒素系難燃剤との併用がUL94垂直試験において熱硬化性樹脂について最良の材料評点V-0を達成できることを見出した。この実施例で使用した化合物は次の通りである：

(R) Alpolit SUP 403 BMT (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden, ドイツ国)：不飽和ポリエステル樹脂（約57%濃度のスチレン溶液、30 mg KOH/gを超えない酸

価、予備促進されており（preaccelerated）そして僅かなチクソトロピーに調製された低粘度（4 mmの粘度カップでの粘度：110±10秒）でありそしてスチレン放出性が著しく低い）。

(R) Palatal 340 S (DSM-BASF 構造樹脂、Ludwigshafen, ドイツ国)：不飽和ポリエステル樹脂（約49%濃度のスチレンおよびメチルメタクリレート溶液、1.08 g/mLの密度、7 mg KOH/gの酸価、予備促進され、低粘度（動的粘度：約50 mPa·s））。

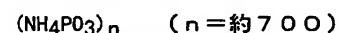
(R) Beckopox EP 140 (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden, ドイツ国)：ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの低分子量縮合生成物（1.16 g/mLの密度および180～192のエポキシ当量）。

(R) Beckopox EH 625 (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden, ドイツ国)：変性された脂肪族ポリアミン（73の活性水素当量および約1000 mPa·sの動的粘度を有する）。

(R) Modar 835 S (Ashland Composite Polymers Ltd., Kidderminster, 英国) スチレンに溶解されている変性されたアクリレート樹脂（25℃で約55 mPa·sの粘度）。

(R) Martinal ON 921 (Martinswerk GmbH, Bergheim, ドイツ国)：合成樹脂用の難燃性フィラーとしての粘度増加傾向の低い水酸化アルミニウム（粒度<45 μmが>60%）。

(R) Exolit AP 422 (Clariant GmbH, Frankfurt am Main, ドイツ国)：式



で表される微細粒子の低水溶性ポリリン酸アンモニウム（粒度<45 μmが>99%）。

コバルト促進剤 NL 49 P (Akzo Chemie GmbH, Dueren, ドイツ国)：ジブチルフタレート中に溶解された1重量%のコバルト含有量のコバルトオクトエート溶液。

コバルト促進剤 NL 63-1 OS (Akzo Chemie GmbH, Dueren, ドイツ国)。

Butanox M 50 (Akzo Chemie GmbH, Dueren, ドイツ国)

：ジメチルフタレートで粘液質化されたメチルエチルケトンペルオキシド（活性酸素含有量が少なくとも9重量%の透明な液体）。

Lucidol BT 50 (Akzo Chemie GmbH, Dueren, ドイツ国)：ジベンゾイルペルオキシド。

DEPAL：ジエチルホスフィン酸のアンモニウム塩。

【0046】試験体の製造：熱硬化性樹脂および難燃性成分および場合によっては他の添加物をディソルバー・ディスクを使用して均一に混合する。硬化剤の添加後に均一化を繰り返す。

【0047】不飽和ポリエステル樹脂の場合には、この樹脂をコバルト促進剤と混合し、難燃化成分を添加しそして均一化後に過酸化物の添加によって硬化を開始する。

【0048】エポキシ樹脂の場合には、難燃化成分をエポキシ樹脂成分に添加しそして均一に混合する。アミン硬化剤または酸無水物硬化剤を次いで添加する。

【0049】加熱されたプレス装置中で、単位面積当たり450g/m²の連続したテープ状のガラス繊維マットの二つの層を(R) Hostaphan 離型フィルムおよびスチール製フレームの上に置く。次いで樹脂-難燃剤-混合物の約半分を均一に塗る。次に別のガラス製マットを加えそして次いで残りの樹脂-難燃剤-混合物を塗布し、この積層体を離型フィルムで覆うと、4mmの厚さの圧縮シートが50℃の温度で10barの圧力にて1時間の間に製造される。

【0050】燃焼性能試験は保険業者研究所(Underwriters Laboratories)の“合成樹脂の燃焼性試験-UL94”処方(1975年5月2日出版)に従って127mmの長さおよび12.7mmの幅を有する色々な厚さの表1(比較例)：

UL94に従う不飽和ポリエステル樹脂積層体の燃焼性能(30重量%の連続テープ状ガラス繊維マット、積層体の厚さ1.5mm、Viapal UP 403 BMT 樹脂、Butanox M50 硬化剤、NL 49 P 促進剤。

例	100部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	UL94 評点	LOI
1	125 ATH*	消失	-	n.c.	0.30
2	150 ATH	消失	-	n.c.	0.33
3	175 ATH	5 秒	32 秒	n.c.	0.37
4	25 Exolit AP 422	消失	-	n.c.	0.23
5	50 Exolit AP 422	消失	-	n.c.	0.25
6	75 Exolit AP 422	2 秒	消失	n.c.	0.26
7	25メラミン	消失	-	n.c.	0.23
8	50メラミン	消失	-	n.c.	0.25
9	75メラミン	8 秒	消失	n.c.	0.33
10	25 DEPAL**	5 秒	60-70	n.c.	0.33

ATH* = アルミナ三水和物 (Martinal ON 921)

DEPAL** = ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩

n. c. = UL94 垂直試験に従う評点に入らない

表2は不飽和ポリエステル樹脂(Viapal UP 403 BMT)においてDEPALをアルミナ三水和物またはポリ磷酸アンモニウムと併用した新規の組合せを示している。表中、DEPALとアルミナ三水和物とを併用しそして100部の不飽和ポリエステル樹脂に全部で120部の固体難燃剤を添加することによって1.5mmの厚さの積層体についてV-Oの評点が達成できる。積層体を所望の様に顔料化することができる。ポリ磷酸アンモニウムをDEPALと併用した場合には、40部の難燃剤でもV-O評価が達成できる。DEPALに対する相乗剤と

試験体を使用して実施する。

【0051】酸素指数の測定は改造された装置を使用ししてASTM D2863-74を用いて行なう。

【0052】1. 不飽和ポリエステル樹脂での結果：表1に水酸化アルミニウム、メラミン、ポリ磷酸アンモニウムおよびDEPALを不飽和ポリエステル樹脂(Viapal UP 403 BMT)のための難燃剤として単独で使用した比較例を示す。水酸化アルミニウムを100部の不飽和ポリエステル樹脂当りに175部までの濃度で単独で使用するするとV-Oの評点を達成できないことがこの表から判る。

【0053】メラミンまたはポリ磷酸アンモニウムを100部の不飽和ポリエステル樹脂当りに75部までの濃度で単独で使用したのではV-Oの評点を達成できない。

【0054】

してメラミンを使用しても、V-Oの評価を得るのに60部の難燃剤が必要とされる。

【0055】これらのUP樹脂積層体の少ないフィラー含有量は注入法で使用できることを意味している。

【0056】メラミンシアヌレートに他有機窒素化合物、例えばメラミン、メラミンホスファート、グアニジンホスファートまたはジシアンジアミドを使用することも可能である。

【0057】

表 2 (本発明) :

UL 94 に従う不飽和ポリエステル樹脂積層体の燃焼性能 (30 重量%の連続テープ状ガラス繊維マット、積層体の厚さ 1.5mm、Viapal UP 403 BMT 樹脂、Butanox M50 硬化剤、NL 49 P 促進剤。

例	100 部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間 (秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間 (秒)	UL94 評点	LOI
11	20 ATH/20 DEPAL	40-50	-	n.c.	0.27
12	50 ATH/20 DEPAL	15	25	V-1	0.34
13	100 ATH/20 DEPAL	< 1	3-5	V-0	0.36
14	20 Exolit AP 422 / 20 DEPAL	1	2-4	V-0	0.35
15	20 マミン/20 DEPAL	消失	-	n.c.	0.31
16	30 マミン/30 DEPAL	< 1	< 1	V-0	0.35
17	50 マミン/10 DEPAL	< 1	< 1	V-0	0.32

表 3 は不飽和ポリエステル樹脂 (Palatal 340S) において DEPAL をアルミナ三水和物と併用した組合せを示している。表中、100 部の不飽和ポリエステル樹脂に全部で 90 部の固体難燃剤を添加することによって 1.5mm の厚さの積層体で V-0 の評点が達成できる。積

表 3 :

UL 94 に従う不飽和ポリエステル樹脂積層体の燃焼性能 (30 重量%の連続テープ状ガラス繊維マット、積層体の厚さ 1.5mm、Palatal 340 S 樹脂、Butanox M 50 硬化剤、NL 49 P 促進剤。

例	100 部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間 (秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間 (秒)	UL94 評点	LOI
18	100 ATH	消失	-	n.c.	0.25
19	180 ATH	< 1秒	< 1秒	V-0	0.52
20	25 DEPAL	消失		n.c.	0.30
21	20 DEPAL/50 ATH	2秒	消失	n.c.	0.34
22	30 DEPAL/ 6 ATH	< 1秒	8 秒	V-0	0.41

例 18 ~ 20 は比較例であり、例 21 ~ 22 は本発明に従う。

【0060】表 4 は変性アクリレート樹脂 Modar 835 S において DEPAL をアルミナ三水和物と併用した組合せを

層体は所望の様に顔料化することができる。

【0058】反対に同じ燃焼挙動評価はアルミナ三水和物だけを使用した場合には 180 部以上の難燃剤でしか達成できない。

【0059】

示している。表中、100部の樹脂に全部で70部の固体難燃剤を添加することによって1.5mmの厚さの積層体でV-0の評点が達成できる。

【0061】反対に同じ燃焼挙動評価は、アルミナ三水
表4:

UL94に従うアクリレート積層体の燃焼性能(30重量%の連続テープ状ガラス繊維マット、積層体の厚さ1.5mm、Modar 835 S 樹脂、Lucidol BT 50 硬化剤、NL 63-10 P促進剤。

例	100部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	UL94 評点	LOI
23	100 ATH	消失	-	n.c.	0.25
24	180 ATH	< 1秒	< 1秒	V-0	0.45
25	25 DEPÀL	消失	-	n.c.	0.37
26	20 DEPÀL/50 ATH	1秒	6秒	V-0	0.42

例23~25は比較例であり、例26が本発明に従う例である。

【0063】2. エポキシ樹脂での結果

表5はポリアミンで硬化したエポキシ樹脂を使用した燃焼試験を示している(Beckopox EP 140 樹脂、Beckopox EH 625 硬化剤)。DEPALをアルミナ三水和物と併用しそして100部のエポキシ樹脂に全部で60部の固

和物だけを使用した場合に180部以上の難燃剤でしか達成できない。

【0062】

体難燃剤を添加することによって、1.5mmの厚さの積層体でV-0の評点が達成できる。

【0064】反対にUL94 V-0はアルミナ三水和物だけを150部まで使用したのでは達成されない。

【0065】

表5:

UL94に従うエポキシ樹脂成形材料の燃焼性能[材料の厚さ1.6mm、樹脂100部(Beckopox EP 140)、硬化剤39部(Beckopox EH 625)]。

例	100部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	UL94 評点	LOI
25	50 ATH	消失	-	n.c.	0.23
26	100 ATH	消失	-	n.c.	0.26
27	150 ATH	消失	-	n.c.	0.30
28	10 Exolit AP 422	消失		n.c.	0.25
29	15 Exolit AP 422		消失	n.c.	0.26
30	20 Exolit AP 422	1秒	15 秒	V-1	0.27
31	10 DEPAL	1秒	消失	n.c.	0.27
32	20 DEPAL	1秒	16 秒	V-1	0.32
33	10 DEPAL/50 ATH	< 1秒	3 秒	V-0	0.33

例25～32は比較例であり、例33が本発明に従う例である。

【0066】表6は無水カルボン酸で硬化させたエポキシ樹脂を使用する燃焼試験を示している(Beckopox EP 140樹脂、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 硬化剤)。DEPALをアルミナ三水和物と併用しそしてエポキシ樹脂100部に全部で60部の固体難燃剤を添加す

ることによって、1.5mmの厚さの積層体でV-0の評点が達成できる。反対にUL 94 V-0はアルミナ三水和物だけを使用したのでは150部まで達成できない。

【0067】

表 6 :

UL 94 に従うエポキシ樹脂成形材料の燃焼性能[材料の厚さ 2. 0 mm、樹脂 100 部(Beckopox EP 140)、硬化剤 89 部(メチルテトラヒドロフタル酸無水物)]。

例	100 部の樹脂当りの難燃剤の部数とその難燃剤	最初の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	第二の火炎曝露後の後延焼時間(秒)	UL94 評点	LOI
34	50 ATH	消失	-	n. c.	0.23
35	100 ATH	消失	-	n. c.	0.25
36	150 ATH	消失	-	n. c.	0.28
37	10 Exolit AP 422	消失	-	n. c.	0.25
38	15 Exolit AP 422	消失	-	n. c.	0.26
39	20 Exolit AP 422	消失	-	n. c.	0.27
40	10 DEPAL	1秒	消失	n. c.	0.27
41	25 DEPAL	1秒	16 秒	V-1	0.32
42	10 DEPAL/50 ATH	< 1秒	3 秒	V-0	0.33

例 34 ~ 41 は比較例であり、例 42 が本発明に従う例である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C O 8 L 63/00

67/06

101/00

//(C O 8 L 101/00

61:24)

識別記号

F I

C O 8 L 63/00

67/06

101/00

テ-マコード(参考)

Z